

DE1175439

Publication Title:

Verfahren zur Herstellung von Loesungen eines Homo- oder Mischpolymerisats des Methacryl-saeuremethylesters in Methacrylsaeuremethylester oder seinen Mischungen mit einem anderen Monomeren

Abstract:

Abstract not available for DE1175439 Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

c.

BEST AVAILABLE COPY



AUSLEGESCHRIFT

1 175 439

Nummer: 1 175 439

Aktenzeichen: P 23432 IV d / 39 c

Anmeldetag: 27. August 1959

Auslegungstag: 6. August 1964.

1

Die Herstellung von Schichtstoffen unter Verwendung von Sirupen aus Methacrylsäureestern ist rascher möglich, wenn der Monomergehalt des Sirups weniger als 80 Gewichtsprozent beträgt. Um diesen geringen Monomergehalt und außerdem doch noch einen Sirup mit anwendungstechnisch brauchbarer Viskosität zu erzielen, ist die Verwendung eines Kettenüberträgers bei der Polymerisation der Monomeren notwendig. Die bisher verwendeten Kettenüberträger wirken sich auf die verarbeitungstechnischen Eigenschaften solcher Polymerisate nachteilig aus, so daß lange Zeiten bei der Verarbeitung erforderlich sind, um Endprodukte mit einem Monomergehalt unterhalb 2,0% zu erzielen. Bei der Bewitterung von Schichtstoffen mit hohem Monomergehalt zeigt sich, daß diese unterlegen sind. Außerdem macht sich bei Schichtstoffen mit hohem Monomergehalt bei Wettereinwirkung das Hervorstehen von Fasern und ein Ausblühen nachteilig bemerkbar.

Für eine wirksame Verformung werden Polymerisationsirupe benötigt, die verhältnismäßig niedrig-exotherm sind und eine geringe Schrumpfung ergeben. Unter niedrigexotherm ist zu verstehen, daß bei der Polymerisation des in dem Sirup enthaltenen Monomeren eine minimale Reaktionswärme entsteht. Ein solcher Sirup wird durch Erhöhung des Verhältnisses von Polymerisat zu Monomerem erhalten, da die weitere Polymerisation des Sirups mit um so geringerer Wärmetönung verläuft, je höher der Polymerisatgehalt ist.

Bekannt ist bereits, daß man Methacrylsäuremethylester in Gegenwart eines Azopolymerisationskatalysators und eines nichtsubstituierten Mercaptans durch Erhitzen in einen Sirup umwandeln kann.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, durch das man Lösungen mit einer Viskosität von 0,5 bis 50 P, gemessen bei 25°C, aus mindestens 10% eines Homo- oder Mischpolymerisats des Methacrylsäure-

Verfahren zur Herstellung von Lösungen eines Homo- oder Mischpolymerisats des Methacrylsäuremethylesters in Methacrylsäuremethylester oder seinen Mischungen mit einem anderen Monomeren

Anmelder:

E. I. du Pont de Nemours and Company,
Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter:

Dr.-Ing. W. Abitz, Patentanwalt,
München 27, Pienzenauer Str. 28

Als Erfinder benannt:

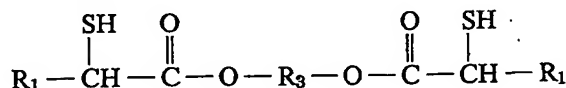
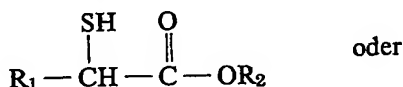
George Edward Munn, Wilmington, Del.
(V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 13. November 1958
(773 762)

2

methylesters in Methacrylsäuremethylester oder seinen Mischungen mit einem anderen Monomeren durch Polymerisation der Monomeren bei Temperaturen zwischen 50 und 150°C in Gegenwart von in Radikale zerfallenden Katalysatoren und von Mercaptanen herstellen kann, wenn man mindestens 50 Gewichtsprozent Methacrylsäuremethylester, gegebenenfalls zusammen mit Acrylsäureäthylester, in Gegenwart von 0,01 bis 1,0 Molprozent eines in α -Stellung zur Carbonylgruppe substituierten Mercaptans der Formeln



in welchen R₁ ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Aryl-, Carboxymethyl- oder Carbalkoxymethylrest, R₂ ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Aryl-, Alkoxyalkyl- oder Alkoxyalkoxyalkylrest und R₃ einen Alkylen-, Polyalkylen-, Alkylenoxyd- oder Polyalkylenoxydrest bedeutet, polymerisiert, bis die Viskosität des Reaktionsansatzes 0,5 bis 50 P bei 25°C

beträgt, und die Reaktion in an sich bekannter Weise durch Zusatz eines im Monomeren löslichen Inhibitors, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Kühlung, abstoppt.

Man erhitzt vorzugsweise den monomeren Methacrylsäuremethylester und den Kettenüberträger auf eine Temperatur zwischen 95 und 105°C, z. B. in

einem ummantelten Rührkessel bei Rückflußbedingungen, bei Atmosphärendruck. Die Menge des substituierten Merkaptans der angegebenen Formeln beträgt vorzugsweise 0,1 bis 0,4 Molprozent. Eine vorbestimmte kleine Menge eines herkömmlichen Polymerisationsinitiators kann anwesend sein. Die Lösung wird erhitzt, bis ihre Viskosität etwa 10 P bei 25°C erreicht hat und der Initiatorgehalt auf unter 20 ppm verringert ist. Die Polymerisation wird dann vorzugsweise abgestoppt, indem man die Lösung durch Zusatz von 1 bis 10 Gewichtsprozent kaltem, monomerem Ester, wie man ihn in der zu polymerisierenden Lösung verwendet, abschreckt. Außerdem enthält dieser monomere Ester, vorzugsweise benutzt man Methacrylsäuremethylester, in Lösung einen geeigneten Vinylpolymerisationsinhibitor in einer Menge von vorzugsweise 10 bis 100 ppm, bezogen auf den Sirup. Geeignete Inhibitoren sind beispielsweise Hydrochinon, Katechole und Brenzkatechine. Die Abschreckflüssigkeit, die 0,001 bis 1 Gewichtsprozent der Inhibitoren enthält, setzt man mit einer Temperatur zwischen 0 und 30°C dem polymerisierenden Sirup zu. Diese Menge von Inhibitor in kaltem Monomerem reicht in Verbindung mit Kühlwasser im Mantel des Polymerisationskessels aus, um die Polymerisation der niedrigmolekularen Acrylsirupe durch Verringerung der Temperatur des Kesselinhalts auf etwa 60°C oder darunter abzustoppen.

Die in α -Stellung zur Carbonylgruppe substituierten Mercaptane der angegebenen Formeln stellen Kettenüberträger dar, die zur Regelung des Molekulargewichts der Polymerisate bzw. Mischpolymerisate bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sehr geeignet sind und zu Sirupen mit hohem Polymerisatgehalt bei verhältnismäßig niedriger Viskosität führen. Sie ergeben auch keine Inhibierung der Polymerisation bei der Weiterverarbeitung, wenn die erfindungsgemäß hergestellten Produkte zu einem festen Polymerisat, das minimale Monomermengen enthält, in vergleichsweise kurzen Polymerisationszyklen, z. B. bis zu etwa 10 Minuten für die Polymerisation der letzten 10% des Monomeren, verarbeitet werden.

Es kann ein beliebiger geeigneter, nach dem Radikalkettenmechanismus arbeitender Polymerisationsinitiator verwendet werden, beispielsweise ein Persauerstoffinitiator, wie Benzoylperoxyd, Diäthylperoxyd, Diisobutylperoxyd oder die Azoinitiatoren gemäß USA.-Patentschrift 2 471 959. Zur Herstellung des Sirups wird nur ein Teil des Methacrylsäuremethylesters polymerisiert. Die in dem Sirup nach der Polymerisation anwesenden Initiatoren setzen selbst bei oder unterhalb Raumtemperatur, mit geringer Geschwindigkeit die Polymerisation fort, so daß sich die Viskosität eines Sirups, der über große Initiatormengen enthält, bei der Aufbewahrung verändert. Wenn ein lagerfähiger Sirup hergestellt werden soll, soll man daher nur mit einer zur Bildung der gewünschten Polymerisatmenge genügenden Menge Polymerisationsinitiator arbeiten.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der Sirup nicht mehr als 35 Gewichtsprozent polymeren Methacrylsäuremethylester. Für den Gehalt an Kettenüberträger werden als obere Grenze 0,4 Molprozent bevorzugt.

Der nach dem Verfahren der Erfindung hergestellte Sirup soll für Formungszwecke und zur Herstellung von Schichtstoffen, die Fasern, Füllstoffe

u. dgl. enthalten, vorzugsweise eine Viskosität zwischen 2 und 15, insbesondere von etwa 10 P bei 25°C, besitzen.

Man kann Methacrylsäuremethylester in überwiegender Menge neben Acrylsäureäthylester verwenden, wobei die Menge an Methacrylsäuremethylester mindestens 50% vom Gewicht der Monomeren beträgt. Durch das Comonomere lassen sich die Eigenschaften des Sirups und der mit ihm erhaltenen Schichtstoffe modifizieren.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polymerisationslösungen haben eine hohe Lagerbeständigkeit, da der verwendete Initiator im wesentlichen so vollständig verbraucht wird, daß nach der Polymerisation nicht mehr als etwa 20 ppm zurückbleiben; diese kleine Menge des Erregers ist wegen der Gegenwart des Polymerisationsinhibitors nicht mehr wirksam. Die Sirupe enthalten polymeren Methacrylsäuremethylester schwankenden Molekulargewichts in ausgeglichenen Verhältnissen, wobei die Lösung Polymerisate geringer innerer Viskosität von 0,25 bis 1,0 und vorzugsweise 0,30 bis 0,55 enthält (die innere Viskosität der Sirupe wird bei 20°C in einer Lösung in Chloroform bei einer Konzentration von 0,50 g/100 cm³ nach F. W. Billmeyer, Textbook of Polymer Chemistry, Interscience Publishing Inc., 1957, S. 128, bestimmt). Die Viskosität des Sirups kann nach einer beliebigen üblichen Methode, wie unter Verwendung von Gardner-Rohren oder eines Brookfield-Viskosimeters, bestimmt werden. Die hier angegebenen Werte für die Viskosität wurden durch Vergleich mit Norm-Viskositätsproben in Gardner-Viskositätsrohren ermittelt.

Die Polymerisation der erfindungsgemäß hergestellten Sirupe kann, wenn diese kurz nach ihrer Bildung weiterverarbeitet werden sollen, auch so erfolgen, daß sie keine ausgedehnte Lagerfähigkeit haben. Die Vorteile, welche die beim Verfahren der Erfindung eingesetzten Kettenüberträger bieten, werden von dem Stabilitätsgrad des Sirups nicht wesentlich beeinflusst.

Zwei Faktoren bestimmen die Wahl der Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens. Erstens müssen die Bedingungen so gewählt werden, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit ausreicht, um wirtschaftlich lohnend zu sein, und zweitens muß man bei solchen Bedingungen arbeiten, daß der Initiator fast vollständig umgesetzt wird. Die Polymerisationsgeschwindigkeit läßt sich aus der Initiatorkonzentration und -temperatur nach aus der Literatur bekannten Gleichungen errechnen (vgl. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953, S. 114). Die ungefähre Initiatormenge, die man dem Polymerisationssystem zusetzen kann, ohne daß nach der Sirupbildung zuviel Initiator zurückbleibt, läßt sich aus der Formel $X = 10^{-3} \cdot 2 Pt/H$ errechnen, worin X die vor der Polymerisation zugesetzte Initiatormenge in Gewichtsprozent, H die Halbwertszeit des Initiators und Pt die Polymerisationszeit bedeutet. (Die Bestimmung der Halbwertszeit des Initiators kann nach jeder beliebigen geeigneten, in der Literatur beschriebenen Methode erfolgen.)

Die erfindungsgemäß hergestellten Sirupe sind für viele Zwecke geeignet. Zur Polymerisation des in dem Sirup enthaltenen Monomeren setzt man geeignete Polymerisationsinitiatoren zu. Die Auspolymerisation erfolgt nach ähnlichen Methoden,

wie sie für Polyesterlaminier- und Polyestervergußzwecke verwendet werden. Man kann diese Sirupe mit inerten Zusatzmitteln, wie Glasfasern, gepulverten Metallen, Pigmenten, natürlichen und synthetischen Fasern und anderen, Zähigkeit verleihenden, füllenden, färbenden und/oder verfestigenden Stoffen, mischen; Folien können erhalten werden, indem man den Sirup vor oder nach Auflegen einer Stoff-, Metall- oder Glaslage auf eine gewellte oder glatte Fläche gießt. Der Sirup kann als Laminierschicht für Holz-, Kunststoff- und andere Flächen verwendet werden. Die Schwierigkeiten beim Ausformen sind bei den Sirupen gemäß der Erfindung auf Grund ihres vergleichsweise niedrigen Monomergehaltes wesentlich verringert.

Die erfindungsgemäß hergestellten lagerfähigen, stabilen Methacrylsirupe können von dem Hersteller zum Verarbeiten versandt werden, ohne daß das in ihnen enthaltene Monomere einer unerwünschten Polymerisation unterliegt. Der Verarbeiter kann den Sirup ohne Gefahr einer Polymerisation bis zu seiner Verwendung aufbewahren. Der Sirup kann dann mit Fasern oder Füllstoffen der beschriebenen Art vereinigt, verformt, laminiert oder sonstwie so behandelt werden, daß das in ihm enthaltene Monomere unter Bildung überlegener Produkte polymerisiert, ohne daß eine überstarke exotherme Natur zu Tage tritt. Die erfindungsgemäß hergestellten Sirupe liefern, seien sie lagerfähig ausgelegt oder für unmittelbaren Verbrauch bestimmt, Polymerisate, die mindestens 10 Gewichtsprozent Methacrylsäuremethylester-Polymerisat und weniger als 2 Gewichtsprozent an Monomeren enthalten und aus denen Produkte erhältlich sind, die im wesentlichen keine Neigung zum Ausblühen zeigen und eine ausgezeichnete Wetterbeständigkeit ohne Auftreten von Verfärbungen haben.

In den folgenden Beispielen sind Teile, wenn nicht anders angegeben, Gewichtsteile.

Beispiel 1

Ein mit einem Rückflußkondensator ausgestatteter, mit einem Wassermantel umgebener Rührkessel wird mit 1000 Teilen inhibitorfreiem, monomerem Methylmethacrylat und etwa 1,8 Teilen Mercaptoessigsäure beschickt. Man erhitzt die entstehende Lösung auf $80 \pm 1^\circ\text{C}$ und setzt dann eine Lösung von 0,30 Teilen α, α' -Azobisisobutyronitril in 5,0 Teilen Methylmethacrylat zu. Man stellt die Manteltemperatur auf $100 \pm 1^\circ\text{C}$ ein und läßt den Kesselinhalt die Rückflußtemperatur (etwa 103°C) erreichen. Periodisch werden Proben aus dem Reaktionsgemisch genommen und ihre Viskosität bestimmt. Wenn die Viskosität etwa 10 P erreicht (bestimmt an einer auf 25°C abgekühlten Probe) wird die Reaktion abgestoppt, indem man eine Lösung von 0,038 Teilen Hydrochinon in 80,0 Teilen Methylmethacrylat mit einer Temperatur von 25°C zusetzt. Dieser Punkt wird etwa 40 Minuten nach Zusatz des Initiators erreicht.

Die entstehende Polymerisatlösung enthält keine feststellbare Initiatormenge, hat eine Viskosität von etwa 10 P bei 25°C , einen Polymergehalt von etwa 30%, eine innere Viskosität von etwa 0,40 und eine gute Lagerbeständigkeit, d. h., nach 30 Tagen sind im wesentlichen keine Farb- oder Viskositätsveränderungen festzustellen.

Beispiel 2

Die Herstellung nach Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man an Stelle der Mercaptoessigsäure 3,3 Teile Glykoldimercaptoacetat verwendet, wobei der Sirup 31,0% Methylmethacrylatpolymeres mit einer inneren Viskosität von 0,37 enthält.

Die vorteilhaften Eigenschaften der nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten Polymerisate sind auch aus folgendem erkennbar.

Vergleichsversuch 1

Die Sirupherstellung nach Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man an Stelle der Mercaptoessigsäure 3,6 Teile Dodecylmercaptan verwendet, wobei der Sirup eine innere Viskosität von 0,42 hat. Dieser Sirup hat ebenfalls eine gute Lagerbeständigkeit, wobei in 30 Tagen nur eine geringe feststellbare Farbveränderung oder Viskositätsveränderung eintritt.

In der folgenden Tabelle ist der Monomergehalt geformter Folien aus den Sirupen der Beispiele 1, 2 und des Vergleichsversuchs 1 verglichen, wobei der Prozentgehalt an monomeren Methacrylsäuremethylester angegeben ist, der nach verschiedenen Preßzeiten in den Folien verbleibt.

Aufenthalt in der Presse bei 115°C , Minuten	In den Folien verbleibender monomerer Methacrylsäuremethylester, %		
	Beispiel 1 (Mercapto- essigsäure)	Beispiel 2 (Glykol- dimercapto- acetat)	Vergleichs- versuch 1 (Dodecyl- mercaptan)
4	1,6	0,9	—
5	1,2	0,7	3,7 bis 4,1
7	0,8	0,6	2,0 bis 2,4
10	0,7	—	1,7 bis 2,0

Bei Verwendung von 2-Mercaptoäthanol, Monothioglycerin und 2-Mercaptopropionsäure werden im Hinblick auf die Hemmung der Polymerisation der letzten 10% des Monomeren im wesentlichen die gleichen schlechten Ergebnisse wie mit Dodecylmercaptan erhalten. Diese Wirkung wird auch durch folgenden Versuch bestätigt:

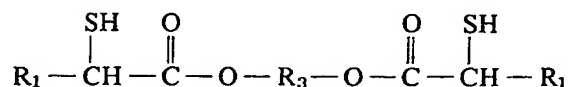
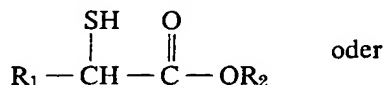
Vergleichsversuch 2

Es werden Sirupe hergestellt, die aus 28 bis 32% in monomerem Methacrylsäuremethylester gelöstem, polymerem Methacrylsäuremethylester bestehen und die auf 1000 g 0,04 Mol des Kettenüberträgers enthalten. Man löst 0,85% Benzoylperoxyd in dem Sirup und erhitzt das entstehende Gemisch unter Bildung einer Folie von 1,78 bis 2,54 mm Dicke in einer Presse 7 Minuten auf 115°C . Zur Prüfung der Vollständigkeit der Polymerisation wird der prozentuale Gehalt dieser Folie an monomerem Methacrylsäuremethylester bestimmt. Der geringere Gehalt der aus einem Sirup hergestellten Folien, welcher die substituierten Mercaptane gemäß der Erfindung enthält, an monomerem Methacrylsäuremethylester ist in der Zeichnung demjenigen von Folien gegenübergestellt, die aus dem das bekannte Mercaptan enthaltenden Sirup erhalten werden. In der Zeichnung bedeuten die Abszissenwerte Grammoläquivalente Mercaptan auf 1000 g Sirup und

die Ordinatenwerte Gewichtsprocente Methacrylsäuremethylester im Formling.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Lösungen mit einer Viskosität von 0,5 bis 50 P, gemessen bei 25°C, aus mindestens 10% eines Homo- oder Mischpolymerisats des Methacrylsäuremethylesters in Methacrylsäuremethylester oder seinen Mischungen mit einem anderen Monomeren



in welchen R₁ ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Aryl-, Carboxymethyl- oder Carbalkoxymethylrest, R₂ ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Aryl-, Alkoxyalkyl- oder Alkoxyalkoxyalkylrest und R₃ einen Alkylen-, Polyalkylen-, Alkylenoxyd- oder Polyalkylenoxydrest bedeutet, polymerisiert, bis die Viskosität des Reaktionsansatzes 0,5 bis 50 P bei 25°C beträgt und die

Reaktion in an sich bekannter Weise durch Zusatz eines im Monomeren löslichen Inhibitors, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Kühlung, abstoppt.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Britische Patentschrift Nr. 736 620.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

durch Polymerisation der Monomeren bei Temperaturen zwischen 50 und 150°C in Gegenwart von in Radikale zerfallenden Katalysatoren und von Mercaptanen, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens 50 Gewichtsprozent Methacrylsäuremethylester, gegebenenfalls zusammen mit Acrylsäureäthylester, in Gegenwart von 0,01 bis 1,0 Molprozent eines in α -Stellung zur Carbonylgruppe substituierten Mercaptans der Formeln

